

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Doc. 1-1 on ss 12 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Biodegradable polymer used in washing compsns. etc. - contg. unsatd. di-carboxylic acid, unsatd. mono:carboxylic acid and monomer hydrolysable or saponifiable to hydroxy cpd.

Patent Number : DE4300772

International patents classification : C08F-000/00 C08F-002/10 C08F-008/12 C08F-120/10 C08F-220/00 C08F-220/04 C08F-220/06 C08F-222/00 C08F-222/000 C08F-222/02 B01F-017/52 C02F-005/10 C08F-002/00 C08F-020/00 C08F-022/00 C08F-216/04 C08F-218/04 C08F-220/02 C08F-222/04 C08L-029/04 C08L-101/00 C11D-003/037 C11D-003/20 C11D-003/37 C11D-007/26 C14C-001/00 C14C-001/04 C14C-001/08 C14C-003/00 C14C-003/22 D06L-001/12 D06L-003/00 D06M-015/263 D06P-001/52

• Abstract :

DE4300772 A Biodegradable polymer from (a) polymerised, monoethylenically unsatd. dicarboxylic acid and/or salts, (b) polymerised monoethylenically unsatd. monocarboxylic acid and/or salts, (c) polymerised monoethylenically unsatd. monomers which can be converted after hydrolysis or saponification to monomer units with at least 1 OH gp. attached to the C-C chain, and opt. (d) other polymerised radically copolymerisable monomers, are formed by radical polymerisation and hydrolysis or saponification in an aq. medium and have a biological breakdown rate of at least 60% (biological O2 demand, BOD) after 28 days.

USE - The polymers are used as additives or co-builders in washing compsns., as additives to cleaning compsns., in pre-treatment of wool (esp. boiling, steeping and bleaching), as bleach stabilisers, as additives in sizing textiles, as aids in leather prodn., (esp. soaking and tanning, partic. in washing after tanning, esp. in deliming and in CO2 deliming), as additives in tanning and pre- and post-tanning, as inhibitor of water hardness and prevention of deposits, and as dispersant (claimed). Application is also in prodn., dressing and/or dyeing of textiles and fibres. Polymers with higher mol.wt. can be used as thickeners, aids in paper prodn., aids in processing water and waste water, and as additives to borehole flushings. (Dwg.0/0)

EP-682676 B Biodegradable polymers suitable for the use in detergents and cleaning agents of (a) polymerised, monoethylenically unsaturated dicarboxylic acids and/or the salts thereof, (b) polymerised, monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids and/or the salts thereof, (c) polymerised, monoethylenically unsaturated monomers which, after hydrolysis or saponification, have one or several hydroxyl groups covalently bonded to the C-C chain, and optionally (d) further polymerised, radically copolymerisable monomers, obtainable by an at least partial neutralisation of the acid monomers (a), (b) and optionally (d), radical polymerisation of the monomers (a) to (d), and hydrolysis or saponification of the polymerised monomer units (c) to form hydroxyl groups covalently bonded to the C-C chain of the polymer in aqueous medium, the polymers exhibiting a biological degradation rate of at least 60% (BOD) after 28 days. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4300772 A1 19940721 DW1994-29 C08F-220/04 12p * AP: 1993DE-4300772 19930114
WO9415978 A1 19940721 DW1994-30 C08F-222/00 Ger 43p
AP: 1994WO-EP00006 19940104 DSNW: AU BG BR BY CA CZ FI HU JP KP KR LK MN NO NZ PL RO RU SK UA US VN DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL OA PT SE
AU9458592 A 19940815 DW1994-42 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994AU-0058592 19940104
ZA9400022 A 19941026 DW1994-44 C08F-000/00 51p AP: 1994ZA-0000022 19940104
FI9503426 A 19950713 DW1995-40 C08F-000/00 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995FI-0003426 19950713
NO9502791 A 19950713 DW1995-41 C08F-222/00 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995NO-0002791 19950713
EP-682676 A1 19951122 DW1995-51 C08F-222/00 Ger FD: Based on WO9415978 AP: 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-EP00006 19940104 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
SK9500881 A3 19951108 DW1996-05 C08F-220/04 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995SK-0000881 19940104
CZ9501803 A3 19951213 DW1996-06 C08F-222/02 AP: 1995CZ-0001803 19940104
BR9405810 A 19951219 DW1996-08 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994BR-0005810 19940104; 1994WO-EP00006 19940104
ES2082734 T1 19960401 DW1996-21 C08F-222/00 FD: Based on EP-682676 AP: 1994EP-0904620 19940104
NZ-259698 A 19961029 DW1996-48 C08F-008/12 FD: Based on WO9415978 AP: 1994NZ-0259698 19940104; 1994WO-EP00006 19940104
HUT073871 T 19961028 DW1997-02 C08F-222/00 FD: Based on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995HU-0001938 19940104
JP08507797 W 19960820 DW1997-02 C08F-220/06 56p FD: Based on WO9415978 AP: 1994JP-0515663 19940104; 1994WO-EP00006 19940104
CN1090883 A 19940817 DW1997-14 C08F-120/10 AP: 1994CN-0100608 19940114

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (CHFS) CHEM FAB STOCKHAUSEN GMBH (CHFS) STOCKHAUSEN GMBH & CO KG
Inventor(s) : KLIMMEK H; KRAUSE F; STOCKHAUSEN D; KIMMEK H

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DE4300772 C2 19970327 DW1997-17 C08F-220/04 12p AP:
1993DE-4300772 19930114
EP-682676 B1 19970416 DW1997-20 C08F-222/00 Ger 23p FD:
Based on WO9415978 AP: 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-
EP00006 19940104 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT
LI LU MC NL PT SE
AU-677280 B 19970417 DW1997-23 C08F-222/02 FD: Previous
Publ. AU9458592; Based on WO9415978 AP: 1994AU-0058592
19940104
DE59402444 G 19970522 DW1997-26 C08F-222/00 FD: Based
on EP-682676; Based on WO9415978 AP: 1994DE-5002444
19940104; 1994EP-0904620 19940104; 1994WO-EP00006
19940104
ES2082734 T3 19970916 DW1997-44 C08F-222/00 FD: Based
on EP-682676 AP: 1994EP-0904620 19940104
RO-112877 B1 19980130 DW1998-32 C08F-222/00 FD: Based
on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995RO-
0001297 19940104
US5830956 A 19981103 DW1998-51 C08F-220/04 FD: Based
on WO9415978 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995US-
0535287 19950823
MX-187016 B 19971113 DW1999-34 C08F-222/000 AP:
1994MX-0000314 19940106
IL-108088 A 19991028 DW2000-04 C08F-002/10 AP: 1993IL-
0108088 19931220
RU2126019 C1 19990210 DW2000-21 C08F-220/00 AP:
1995RU-0115512 19940104
NO-308475 B1 20000918 DW2000-54 C08F-222/00 FD:
Previous Publ. NO9502791 AP: 1994WO-EP00006 19940104;
1995NO-0002791 19950713
SK-281057 B6 20001107 DW2001-02 C08F-222/00 FD: Previous
Publ. SK9500881 AP: 1994WO-EP00006 19940104; 1995SK-
0000881 19940104
Priority n° : 1993DE-4300772 19930114
Covered countries : 44
Publications count : 27
Cited patents : DE2659422; EP-103254; EP-377448; EP-398724;
EP-497611; US3887480

• Accession codes :

Accession N° : 1994-235530 [29]
Sec. Acc. n° CPI : C1994-107187

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A04-F04A A04-F05
A09-A07 A10-B01 A10-E09 D04-A03 D04-
B D07-B D11-A01A D11-B01 D11-B03
D11-D01 D11-D06 F01-B01 F01-H06A
F03-B01 F03-F33 F03-J03 F05-A04 H01-
D06
Derwent Classes : A14 A87 A97 D15 D18
D25 F06 F09 H01

• Update codes :

Basic update code : 1994-29
Equiv. update code : 1994-30; 1994-42;
1994-44; 1995-40; 1995-41; 1995-51; 1996-
05; 1996-06; 1996-08; 1996-21; 1997-26;
1997-44; 1998-32; 1998-51; 1999-34; 2000-
04; 2000-21; 2000-54; 2001-02

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 00 772 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 43 00 772.4-44
㉑ Anmeldetag: 14. 1. 93
㉒ Offenlegungstag: 21. 7. 94
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 27. 3. 97

㉔ Int. Cl.⁸:
C 08 F 220/04
C 08 F 222/02
C 08 F 216/04
C 08 F 8/12
C 11 D 7/28
B 01 F 17/52
D 06 P 1/52
D 06 M 15/263
C 14 C 3/22
C 02 F 5/10

DE 43 00 772 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805
Krefeld, DE

㉖ Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50887 Köln

㉗ Erfinder:

Stockhausen, Dolf, Dr., 4150 Krefeld, DE; Krause,
Frank, Dr., 4190 Kleve, DE; Klimmek, Helmut, Dr.,
4150 Krefeld, DE

㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 38 18 428 A1
DE 37 16 543 A1
DE 37 13 347 A1
DE 32 33 778 A1
DE 32 33 776 A1

DE-OS 24 05 192
EP 4 30 574 A2
EP 4 04 377 A1
EP 3 98 724 A
EP 2 89 788 A2
EP 2 89 787 A2
EP 4 97 611
EP 4 25 068

Derwent Abstracts: Ref.-Nr. 83-34884k/15 zu
DE 31 47 489;

Enviroline Abstracts: Ref.-Nr. 86-081464 zu
JP 61-81464;

Ref.-Nr. 84-051967 zu JP 59-51967;

Chemical Abstracts: Vol.110(18) Ref. 155044f zu
DE 37 12 326 A1;

Vol.110(12) Ref. 96015x zu DE 37 13 347 A1;
GOULD;

J. Michael;

et.al.: ACS Agricultural & Synthetic Polymers:

Biodegradability & Utilization SYM, TX, Apr.9-14,
89, Zit. als Enviroline Abstr. Nr. 91-08300;

㉙ Wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Basis von ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

㉚ Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel
geeignete Polymere, die eine biologische Abbaurate von
≥ 60% (BOD) nach 28 Tagen aufweisen, erhältlich durch
radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus
a) 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten
C₄-8-Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen,
b) 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten
C₃-10-Monocarbonsäuren bzw. deren Salzen,
c) 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, die
nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit
einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen
Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und
d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monome-
ren,
wobei die Summe der Monomeren von a) bis d) 100 Gew.-%
beträgt in wässriger Lösung und nachfolgender Hydrolyse
oder Verseifung der Monomerbestandteile nach c).

DE 43 00 772 C 2

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche, biologisch abbaubare Copolymere auf Basis ungesättigter Mono- und Dicarbon-Säuren und Vinylester bzw. -ether sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
 5 Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, bei der Inhibierung von Wasserhärte, als Dispergiermittel sowie bei der Herstellung von Leder und bei der Herstellung, Veredlung und/oder Färbung von Textilfasern und Textilien.

Aufgrund einer in den letzten Jahren immer stärker in den Vordergrund tretenden ökologischen Betrachtungsweise war ein großer Teil der Bemühungen zur Entwicklung neuer Polymere auf deren biologische
 10 Abbaubarkeit gerichtet. In ganz besonderem Maße standen dabei die Produkte im Vordergrund, deren Anwendung und Entsorgung in wäßrigen Systemen erfolgte. In einigen Bereichen, wie etwa der Papierindustrie, erlebten daher abbaubare Polymere wie z. B. Stärken eine Renaissance als Bindemittel, in anderen Bereichen wurden Pffropfpolymere aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Stärke oder Zucker, und synthetischen Monomeren entwickelt. Für viele Anwendungen sind die technischen Anforderungen aber relativ hoch und können von
 15 den Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe nicht in der Weise erfüllt werden, wie es mit den bisher verwendeten rein synthetischen Polymeren der Fall war. Beispielhaft sind die Polycarboxylate in Misch-Schlichten für Textilfasern zu nennen, bei denen als Kompromiß zwischen Abbaubarkeit und Schlichteeigenschaft oft eine Mischung aus Stärke und Polycarboxylat eingesetzt wird.

Ein anderes wichtiges Einsatzgebiet wasserlöslicher Polymere sind die Wasch- und Reinigungsmittel.

20 In den letzten Jahren war dort die Entwicklung durch den Ersatz der Polyphosphatbestandteile geprägt, die, wie bekannt, zu einer Überdüngung der Gewässer und den unter dem Stichwort Eutrophierung bekannten Problemen führen.

Polyphosphate besitzen neben der Primärwaschwirkung auch ein günstiges Sekundärwaschverhalten, in dem sie die Erdalkalimetall-Ionen aus dem Waschwasser, den Textilien und dem Schmutz entfernen, die Ausfällungen
 25 unlöslicher Erdalkalimetallsalze auf den Textilien verhindern und den Schmutz in der Waschlauge dispergiert halten. Dadurch werden auch nach mehreren Waschgängen Inkrustationen und Vergrauungen unterdrückt. Als Ersatzstoffe für Polyphosphate sind derzeit im Markt Polycarboxylate, wie Polyacrylsäuren und Acrylsäure/Maleinsäurecopolymere wegen ihrer guten Bindefähigkeit für Erdalkali-Ionen und wegen ihres hervorragenden Dispergier- und Schmutztragevermögens vertreten. Die letztgenannte Eigenschaft wird besonders gut durch die
 30 Verwendung von Acrylsäure/Maleinsäurecopolymeren erreicht. [Richter, Winkler in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987), S. 4]. Dem Problem der Eutrophierung konnte durch den Einsatz der Polycarboxylate begegnet werden. Diese synthetischen Polymeren sind aber im wesentlichen als inert gegenüber Abbauvorgängen anzusehen. Wegen der bereits bestehenden und noch zu erwartenden mengenmäßigen Verbreitung dieser Polymere stellt sich daher die Frage nach deren Verbleib im Ökosystem. Untersuchungen hierzu haben gezeigt, daß ca.
 35 90% der Polycarboxylate am Klärschlamm adsorbiert und darüber entsorgt werden, d. h. durch Deponierung, landwirtschaftliche Nutzung oder Verbrennung. Ein biologischer Abbau findet nur in sehr begrenztem Maße statt, wobei die referierten Abbauraten zwischen 1 und 10% liegen. Die Angaben hierzu sind den Veröffentlichungen von J. Lester et. al. "The partitioning of polycarboxylic acids in activated sludge", Chemosphere, Vol. 21, Nos. 4—5, pp 443—450 (1990), H. Schumann "Elimination von ¹⁴C-markierten Polyelektrolyten in biologischen
 40 Abwasserreinigungsprozessen, Wasser Abwasser (1991), S. 376 bis 383, und P. Berth "Möglichkeiten und Grenzen des Ersatzes von Phosphaten in Waschmitteln", Angewandte Chemie (1975), S. 115 bis 142, zu entnehmen.

Vom ökologischen Gesichtspunkten her ist die Einbringung großer Mengen nicht abbaubarer Verbindungen in die Umwelt daher bedenklich. Als Lösung dieses Problems bietet sich die Verwendung biologisch abbaubarer, d. h. zu Kohlendioxid und Wasser demineralisierbarer Polymere an.

45 Aus der US-PS 4 144 226 ist die Herstellung eines biologisch abbaubaren Polycarboxylat-Polymers auf Basis von Glyoxylsäureestern bekannt. Zur Erlangung technisch interessanter Molekulargewichte sind nach dem dort angegebenen Polymerisationsverfahren in wasserfreien organischen Lösemitteln Temperaturen von 0°C oder tiefer erforderlich, wobei Polymerausbeuten von nur 75% erreicht werden, denen sich weitere mindernde Isolierungs- und Reinigungsschritte anschließen. Wegen seiner Instabilität im sauren bzw. alkalischen pH-Bereich, müssen die Endgruppen des Polymeren zusätzlich chemisch blockiert werden. Trotzdem kann beim
 50 Freisetzen der Carboxylgruppen aus der Form des Esters durch Verseifung eine Molekulargewichtserniedrigung durch Kettenspaltung und damit ein Verlust an Wirksamkeit auftreten. Aufgrund der Verwendung extrem teurer und großtechnisch nicht verfügbarer Monomere, sehr aufwendiger Polymerisations- und Aufarbeitungsprozesse sowie der geschilderten Instabilität eignen sich diese Polymeren nicht für den Einsatz großer Mengen bei den eingangs genannten Anwendungen.

55 In der GB 1 385 131 wird im Rahmen einer Waschmittelzusammensetzung der Einsatz eines biologisch abbaubaren Polymeren aus Maleinsäure- und Vinylalkohol-Einheiten beschrieben.

Das Herstellverfahren beinhaltet eine Fällungspolymerisation in Benzol, die Abtrennung und Trocknung des Polymeren sowie dessen Hydrolyse und Verseifung in wäßrig alkalischem Medium. Sieht man auch hier von der
 60 recht umständlichen und teuren Herstellung dieser Polymeren einmal ab, so zeigen sich noch weitere Nachteile bei der Abbaubarkeit und beim Eigenschaftsprofil. Nach den Angaben zur Abbaubarkeit geht ein drastischer Rückgang des Abbaus mit dem Molekulargewicht einher. Eine Steigerung des Molekulargewichts von 4200 nach 18000 bedeutet bereits einen Rückgang des Abbaus um 63%. Bezüglich des Eigenschaftsprofils muß erwähnt werden, daß die Maleinsäure/Vinylalkohol-Polymeren erst ab einem Gehalt von 35% in Waschmittelformulierungen bessere Ergebnisse bei der Vergrauungsinhibierung zeigen als Natriumtripolyphosphat. Gegenüber dem
 65 Stand der Technik sind die unwirtschaftlich hohen Konzentrationen an Polymer im Waschmittel nachteilig, wobei derzeit gängige Waschmittel-Formulierungen etwa 5% Polymer enthalten (DE 40 08 696).

Der GB 1 284 815 ist ebenfalls die Verwendung von Maleinsäure-Vinylalkohol-Copolymeren in Wasch- und

Reinigungsmitteln als Phosphat-Ersatzstoffe zu entnehmen. Auch hier werden Einsatzmengen von 10 bis 80 Gew.-% und vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- bzw. Reinigungsmittel, empfohlen, was ebenfalls eine Anwendung unwirtschaftlich hoher Konzentrationen bedeutet und darüber hinaus auf eine ungenügende Wirksamkeit bei kleineren Einsatzkonzentrationen hinweist.

Die EP 0 497 611 A1 beschreibt die Herstellung und Verwendung von verbesserten und teilweise biologisch abbaubaren Polymeren auf Basis Maleinsäure, Acrylsäure und Vinylacetat, die in einem organischen Lösemittel polymerisiert und anschließend wäßrig hydrolysiert werden. Weiterhin wird die Möglichkeit einer Modifizierung der Polymeren durch nachträgliche Verseifung, gegebenenfalls gefolgt von einer Oxidationsreaktion beschrieben. Die Verfahrensvariante der Polymerisation in einem organischen Lösemittel wird als notwendig gegenüber der wäßrigen Fahrweise dargestellt, da auf diese Weise einerseits jedes gewünschte Monomerverhältnis im Polymer realisierbar wird und andererseits unerwünschte Hydrolysereaktionen der Monomeren nicht auftreten können. Die Abbaubarkeit der Terpolymeren nach der EP 0 497 611 A1 wurde in einem Closed Bottle-Test geprüft und innerhalb einer Skala von 0 bis 100% (BOD) (Biological Oxygen Demand) nach einer Testdauer von 25 Tagen bewertet. In dieser Testreihe sind reine Polyacrylsäure mit 1,8% und ein Copolymer aus Maleinsäure und Vinylacetat mit 8% Abbaubarkeit angegeben. Die im organischen Lösemittel hergestellten Produkte wurden in der hydrolysierten und verseiften Form und mit unterschiedlichen Molverhältnissen der eingesetzten Monomeren untersucht, wobei sich ein biologischer Abbau von 13,6 bis 28,9% einstellte.

Derartige Abbaugrade sind jedoch weiterhin völlig unzureichend. Damit bieten die nach dem Verfahren der EP 0 497 611 A1 in organischen Lösemitteln erhaltenen Polymerisate keine Lösung im Sinne von verwendbaren Produkten mit guter bzw. leichter Abbaubarkeit. Der erforderliche Abbaugrad im Closed Bottle-Test soll nach P. Schöberl "Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Tensiden" in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117 (1991), S. 740 bis 744, $\geq 60\%$ betragen, um ein Produkt als abbaubar einzustufen. Als leicht abbaubar kann es bezeichnet werden, wenn innerhalb von 10 Tagen — nach Überschreiten eines Abbaugrads von 10% — ein Abbaugrad von $\geq 60\%$ erreicht wird.

Der EP 0 398 724 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymeren in wäßriger Lösung zu entnehmen, bei der auch säurefreie Monomere verwendet werden können. Das Herstellungsverfahren beruht insbesondere auf der speziellen gleichzeitigen Dosierung aller Monomerkomponenten und sonstiger, für die Polymerisation erforderlicher Reagenzien. Obwohl die biologische Abbaubarkeit der Polymeren nicht besonders hervorgehoben wird, hat man solche Werte in 3 Versuchsbeispielen gemessen. Beispiel 1 erläutert die Herstellung eines Copolymeren aus Maleinsäure und Acrylsäure und gibt den biologischen Abbau nach 30 Tagen mit 3,3% (BOD) an. Beispiel 5 beschreibt ein Copolymer aus Maleinsäure, Acrylsäure und 10,6 Gew.-% Vinylacetat mit einem biologischen Abbau von 9,6% (BOD) nach 30 Tagen. Beispiel 6 beschreibt ein Copolymer aus Maleinsäure, Acrylsäure und 10,6 Gew.-% 2-Hydroxyäthylmethacrylat mit einem Abbaugrad von 7% nach 30 Tagen. Die Abbauraten sind demnach ebenfalls unzureichend. Alle erwähnten Beispiele beschreiben die Polymerisation in wäßriger Lösung mit der Dosierung der genannten Monomeren, Katalysatoren (Wasserstoffperoxid und Persulfat) und Natronlauge zur teilweisen Neutralisation der sauren Monomeren während der Polymerisation. Nach Abschluß der Polymerisationsreaktion wird mit 50%iger Natronlauge bei 70°C neutral gestellt.

In der DE 32 33 776 wird ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten beschrieben, welche Mono- und Dicarbonsäure-Einheiten enthalten. Bei diesem Verfahren soll der Restgehalt an monomerer Dicarbonsäure in den an sich bekannten Polymerisaten reduziert und gleichzeitig ein Absinken des Molekulargewichts vermieden werden. Das Verfahren ist durch die Verwendung eines bestimmten Wasserstoffperoxid/Peroxidisulfat-Initiatorverhältnisses gekennzeichnet. Als Monomere werden

- a) 10 bis 60 Gew.-% Dicarbonsäuremonomer bzw. anhydrid,
- b) 90 bis 40 Gew.-% Monocarbonsäure und
- c) ggf. bis zu 20 Gew.-% carboxylgruppenfreies Monomer

eingesetzt und in wäßrigem Medium bei 60 bis 150 Grad und teilweiser Neutralisation polymerisiert. Ein ähnliches Verfahren wie in der DE 32 33 772 wird auch in der DE 32 33 778 beschrieben, wo teilweise neutralisierte Polymerisate erhalten werden. In der EP 0 404 377 werden in erster Linie Copolymere von Maleinsäure und (Meth)Acrylsäure beschrieben, daneben auch Terpolymere aus den beiden Monomeren Maleinsäure und (Meth)Acrylsäure, wobei als Termonomer genannt sind Vinylacetat, Acrolein, Acrylamid, Acrylatester und Vinylpyrrolidon. Es wird weder eine Verseifung des nur optional vorgesehenen Vinylacetats beschrieben, noch wird die biologische Abbaubarkeit der Polymerisate erwähnt, vielmehr liegt der Erfindungsgedanke darin, niedrigmolekulare Polymere ohne Verwendung von Polymerisationsreglern herzustellen, indem man höhermolekulare Polymere nachträglich durch Oxidationsmittel abbaut.

In der EP 0 289 787 A2 werden Polymerisate aus:

- a) 99,5 bis 80 Mol-% monoethylenisch ungesättigter C₃- bis C₆-Monocarbonsäuren (z. B. Acrylsäure),
- b) 0,5 bis 20 Mol-% eines doppelt ethylenisch ungesättigten Comonomeren mit mindestens einer —CO— OX-Gruppe (X=H, z. B. Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid und mehrwertigen Alkoholen) und
- c) ggf. bis zu 10 Mol-% an von b) verschiedenen Comonomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen (z. B. N,N'-Methylenbisacrylamid),

ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate und ihre Verwendung als Saatgutbeschichtungsmittel beschrieben.

Die angegebenen biologischen Abbaubarkeiten dieser Produkte werden nach einer Methode gemessen, die nicht exakt zwischen Abbau und Elimination durch physikalische Adsorption der Polycarboxylate unterscheidet und somit zu hohe Abbauwerte liefert.

Aus dem zuvor Gesagten geht hervor, daß auch diese, nach dem Verfahren der Polymerisation in Wasser hergestellten Polymere keine Lösung für abbaubare Cobuilder darstellen.

Es bestand daher die Aufgabe, Copolymere auf Basis Maleinsäure/Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die nach einem technisch einfachen Verfahren mit technisch leicht zugänglichen Monomeren in wäßrigem Medium hergestellt werden können, die ein für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln erforderliches gutes Bindevermögen für Erdalkali-Ionen und ein gutes Dispergiervermögen zeigen und die gegenüber den Polymeren des Standes der Technik leicht bis gut abbaubar sind.

Die Aufgabe wurde überraschenderweise durch die Herstellung und Verwendung von Copolymeren gelöst, die durch radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus

- a) 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen,
- b) 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Monocarbonsäuren bzw. deren Salze,
- c) 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen und
- d) 0 bis 10 Gew.-% weiterer, radikalisch copolymerisierbarer Monomere, wobei die Summe der Monomeren nach a) bis d) 100 Gew.-% beträgt,

in wäßriger Lösung und nachfolgender Verseifung der Monomerbestandteile nach c) erhältlich sind, wie es in den Patentansprüchen gekennzeichnet ist.

Als Monomere der Gruppe a) kommen monoethylenisch ungesättigte C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren, deren Anhydride bzw. deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsäuren in Frage. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Methylenmalonsäure. Bevorzugt verwendet man Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid sowie die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von Malein- bzw. Itaconsäure. Die Monomeren der Gruppe a) sind zu 10 bis 70 Gew.-%; vorzugsweise zu 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 25 bis 55 Gew.-% in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe b) kommen monoethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_{10} -Carbonsäuren sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und/oder Aminsäuren in Betracht. Zu diesen Monomeren gehören beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylacrylsäure, Allylacrylsäure. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Monomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, deren Gemische sowie die Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder deren Mischungen. Die Monomeren der Gruppe b) sind zu 20 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise zu 25 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 30 bis 60 Gew.-% in der Monomermischung vorhanden.

Zu den Monomeren der Gruppe c) sind jene zu rechnen, die nach der Copolymerisation bei einer Spaltungsreaktion beispielsweise durch Hydrolyse oder Verseifung des Polymerisates eine oder mehrere Hydroxylgruppen, die direkt an der C-C-Polymerkette kovalent gebunden sind, freisetzen. Beispielhaft seien genannt: Vinylacetat, Vinylpropionat, Essigsäure-Methylvinylester, Methylvinylether, Vinylidencarbonat. Die Monomeren der Gruppe c) sind zu 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% in der Monomermischung vorhanden.

Als Monomere der Gruppe d), die zur Modifizierung der Copolymerisate eingesetzt werden können, eignen sich z. B. Sulfongruppen und Sulfatgruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Meth(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorsäuregruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylsulfate, Allylalkoholsulfate und -phosphate. Als Monomere der Gruppe d) eignen sich außerdem wegen der erforderlichen Löslichkeit in begrenzter Menge zu verwendende doppelt ethylenisch ungesättigte nicht konjugierte Verbindungen sowie Polyalkylenglykolester von (Meth)Acrylsäure und Polyalkylenglykolether mit (Meth)allylalkohol, die gegebenenfalls endverschlossen sein können. Die Monomeren der Gruppe d) sind gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% in der Monomermischung vorhanden.

Die Herstellung der unverseiften Copolymerisate erfolgt in wäßriger Lösung in Anwesenheit von Polymerisationsinitiatoren, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden, z. B. anorganische und organische Peroxide, Persulfate, Azoverbindungen und sogenannte Redoxkatalysatoren. Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann beispielsweise von Verbindungen wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination aus Peroxid und/oder Persulfat, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen. Die Copolymerisation kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung in Anwesenheit von Foto-Initiatoren durchgeführt werden. Falls eine Regelung des Molekulargewichts erforderlich ist, werden Polymerisationsregler eingesetzt. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, Alkylverbindungen, Aldehyde.

Die Polymerisation erfolgt in üblichen Polymerisationsgefäßen bei Polymerisationstemperaturen von 40 bis 180°C, wobei gegebenenfalls beim Überschreiten von Siedetemperaturen der Reaktionsteilnehmer unter Druck gearbeitet wird. Ein bevorzugter Temperaturbereich für die Polymerisation liegt bei 60 bis 120°C. Es wird in einer gegebenenfalls durch Einblasen von Stickstoff erzeugten Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff gearbeitet. Die Monomer-Komponenten werden entweder in wäßriger Lösung insgesamt vorgelegt und durch Zugabe des Initiatorsystems auspolymerisiert, oder aber in einer bevorzugtem Ausführungsform über einen Zeitraum von 1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden in den Polymerisationsreaktor dosiert.

Eine Ausführungsform besteht in der Vorlage des Monomers a) und der Dosierung der Monomeren b) bis d), die sowohl in Mischung als auch getrennt zugegeben werden können. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht in einer gemeinsamen Vorlage von Maleinsäure und einem Teil bzw. der ganzen Menge des Vinylacetats und der Dosierung der verbliebenen Monomeren. Diese Methode der Monomerzugabe hat den Vorteil, daß der im geschlossenen Polymerisationsbehälter während der Polymerisationsreaktion auftretende Druck, bedingt durch die sonst verstärkt zu beobachtende Decarboxylierung von Maleinsäureeinheiten in der Polymerkette wesentlich vermindert wird, d. h. daß die nach diesem Verfahren hergestellten Polymere mehr Carboxylgruppen enthalten als die, bei denen das Vinylacetat nicht vorgelegt wurde.

Das Initiatorsystem wird parallel zu den Monomeren dosiert und dessen Zugabe nach Beendigung der Monomerdosierung noch vorzugsweise eine Zeit lang fortgeführt, um den Umsatz zu vervollständigen. Um Copolymerisate mit niedrigem Restgehalt an Maleinsäure zu erhalten und um eine vorzeitige Verseifung von Monomeren der Gruppe c) zu unterdrücken, werden die eingesetzten sauren Monomeren neutralisiert oder zumindest teilweise neutralisiert. Dies kann durch Neutralisation oder Teilneutralisation der vorgelegten Monomeren nach a) geschehen und auch durch völlige oder teilweise Neutralisation der zu dosierenden Monomeren nach b) bzw. d).

Nach Abschluß der Polymerisation werden, falls erforderlich, niedrig siedende Bestandteile wie z. B. Restmonomere bzw. deren Hydrolyseprodukte gegebenenfalls bei Unterdruck abdestilliert und die Monomeren nach c) verseift, um die Hydroxylgruppen freizusetzen. Die Verseifung findet im sauren oder basischen Milieu statt, wobei pH-Werte von kleiner 2 und größer 10 bevorzugt werden. Je nach Monomertyp verläuft die Verseifung bei 80 bis 130°C in 0,5 bis 5 Stunden. Die bei der Verseifung gebildeten leicht flüchtigen Reaktionsprodukte können ebenfalls durch Destillation, gegebenenfalls bei Unterdruck abgetrennt werden. Der Verseifungsgrad, der verseifbaren Monomereinheiten beträgt 1 bis 100%, vorzugsweise 30 bis 100% und besonders bevorzugt 60 bis 100%. Nach Abschluß der Verseifung wird das wäßrige Polymerisat auf den für die Anwendung erforderlichen pH-Wert eingestellt. Hierzu werden die bekannten Mittel, wie Laugen und Basen, Mineralsäuren, Carbon säuren und Polycarbon säuren, eingesetzt.

Prinzipiell kann die Polymerisation auch in der Art einer Suspensionspolymerisation durchgeführt werden, wobei die wäßrige Monomerphase unter Zuhilfenahme von Suspensionsstabilisatoren in einer organischen Phase, die z. B. aus Cyclohexan bestehen kann, dispergiert wird und in Form dieser Suspension auspolymerisiert und verseift wird. Danach kann das Wasser azeotrop aus der Suspension abdestilliert und die festen Polymerisateilchen problemlos von der organischen Phase abfiltriert und nach Trocknung ihrer Verwendung zugeführt werden.

Die oben beschriebenen Polymerisate fallen im Molekulargewichtsbereich von 500 bis 5 000 000 an, wobei die niedrigmolekularen Produkte mit Molekulargewichten unter 70 000 für die Anwendung als Cobuilder bereits voll geeignet sind.

Die höher molekularen Polymerisate sind für andere Verwendungszwecke geeignet, beispielsweise als Verdickungsmittel, als Hilfsmittel bei der Papierherstellung, in der Wasser- und Abwasseraufbereitung oder als Bohrspülungsadditive.

Bei der Herstellung der Polymerisate hat sich überraschenderweise und im Gegensatz zu den Feststellungen in EP 497 611 A1 auf Seite 4, gezeigt, daß es vorteilhaft ist, eine weitgehende Hydrolyse des Maleinsäureanhydrids bzw. die Neutralisation der Maleinsäure vor der Polymerisation vorzunehmen. Die auf diese Weise erhaltenen Polymerisate zeigen überraschend vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften in Wasch- und Reinigungsmitteln und sind biologisch abbaubar.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate, hergestellt durch Lösungspolymerisation und Verseifung im wäßrigen System, zeigen eine gute bis leichte Abbaubarkeit und unterscheiden sich dadurch erheblich von den nach dem Verfahren der EP 0 497 611 A1 in organischen Lösemitteln hergestellten Polymeren mit nachgeschalteter Verseifung, deren Abbaubarkeiten bei weitem nicht ausreichend sind. Obwohl die Ursachen dafür nicht geklärt sind, könnte z. B. eine unterschiedliche Anordnung der Monomeren in der Polymerkette, bedingt durch die verschiedenen Polymerisationsverfahren, einen entscheidenden Einfluß auf das Abbauverhalten hervorrufen.

Anwendungsorientierte Untersuchungen zeigen die Wirksamkeit der Polymerisate bei der Inhibierung von Wasserhärte, der Ca^{2+} - bzw. CaCO_3 -Dispergierfähigkeit und im Waschversuch. Die erfindungsgemäßen Produkte zeigen darüber hinaus eine gute bzw. ausgezeichnete Wirksamkeit als Hilfsmittel bei der Lederherstellung, wenn sie u. a. in den Prozessen der Weiche, beim Äschern, in den Waschprozessen nach dem Äschern sowie bei der Entkalkung, insbesondere bei der CO_2 -Entkalkung eingesetzt werden. Sie können weiterhin vorteilhaft bei der Ledergerbung, d. h. bei der Vorgerbung, Gerbung und beim Nachgerben eingesetzt werden. Darüber hinaus wird in den Beispielen die hervorragende biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate demonstriert.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Produkte geeignet zur Verwendung in Textilveredlungsprozessen, beispielsweise bei der Vorbehandlung von Baumwolle, als Zusatz bei der Rohwarenwäsche, beim Abkochen, beim Beuchen, als Stabilisator bei der Peroxidbleiche, bei Färbereiprozessen von Cellulose- und Synthesefasern, z. B.- zum Dispergieren von Oligomeren, beim Textildruck sowie in Nachreinigungsprozessen.

Beispiel 1

In einem 2-l-Polymerisationsgefäß aus Glas, das mit Heizbad, Rührer, Rückflußkühler und Dosiereinrichtungen für flüssige und gasförmige Stoffe versehen ist, werden 63,8 g Maleinsäureanhydrid in 260 g demineralisiertem Wasser und 93,6 g 50%iger Natronlauge bei 85°C gelöst und 3,5 mg Eisen(II)ammoniumsulfat zugefügt. Dann werden über einen Zeitraum von 4 bzw. 4,5 Stunden zwei Lösungen in das Polymerisationsgefäß dosiert. Lösung I (4 Stunden) besteht aus 31,4 g Acrylsäure, 42,1 g Vinylacetat und 100 g demineralisiertem Wasser und

Lösung II (4,5 Stunden) aus 18,7 g 35%igem Wasserstoffperoxid und 54 g Wasser. Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II ist die Innentemperatur auf 92°C angestiegen, es wird noch 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 11 g wäßrige Phase und 5g Vinylacetat abgezogen. Die Polymerisatlösung wird auf 40°C abgekühlt und mit Natronlauge auf pH-Wert 10 eingestellt und 60 Minuten am Rückfluß verseift, danach abgekühlt und mit Salzsäure auf pH-Wert 7,0 eingestellt.

Die Trockensubstanz beträgt 30%, das Polymerisat hat ein Molekulargewicht von $M_w = 22.175$. Im IR-Spektrum sind keine Esterbanden mehr nachweisbar.

Beispiel 2

In einem Polymerisationsansatz werden entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 die folgenden Substanzmengen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 69,15 g Maleinsäureanhydrid, 101,61 g 50%ige Natronlauge, 270 g demineralisiertes Wasser, 3,5 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 70,16 g Acrylsäure, 60,2 g Vinylacetat, 50 g Wasser

Lösung II: 18,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 100 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II liegt die Produkttemperatur bei 86°C. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 10 g wäßrige Phase und 3 g Vinylacetat abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das Endprodukt hat eine Trockensubstanz von 31,6%, das Molekulargewicht liegt bei $M_w = 14.077$, im IR-Spektrum sind keine Estergruppierungen mehr nachweisbar.

Beispiel 3

In einem Polymerisationsansatz werden entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 die folgenden Substanzmengen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 114,8 g Maleinsäureanhydrid, 313,2 g demineralisiertes Wasser, 168,5 g 50%ige Natronlauge, 6,3 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 146,5 g Acrylsäure, 45 g demineralisiertes Wasser, 65,1 g 50%ige Natronlauge, 35,4 g Vinylacetat

Lösung II: 33,7 g 35%ige Wasserstoffperoxid, 2 g Natriumperoxodisulfat, 300 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II liegt die Produkttemperatur bei 92°C. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 21,5 g wäßrige Phase abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des Polymerisates erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben.

Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 33,1% und ein Molekulargewicht von $M_w = 18.343$.

Beispiel 4

Hier wird der Polymerisationsansatz von Beispiel 1 mit folgenden Änderungen wiederholt:

Lösung II: 119 g demineralisiertes Wasser, 13,17 g Natriumperoxodisulfat

Lösung III: 123 g demineralisiertes Wasser, 2,5 g Natriumdisulfat.

Während der Dosierung der Lösungen I–III beträgt die Produkttemperatur 65°C, danach wird 1 Stunde bei 90°C nachgerührt. Bei der Destillation scheidet sich nur eine wäßrige Phase ab, Vinylacetat ist nicht vorhanden. Die weitere Aufarbeitung des Produktes erfolgt gemäß Beispiel 1.

Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 31% und eine Viskosität von 180 mPa·s.

Beispiel 5

In einem Polymerisationsansatz entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 werden die folgenden Substanzen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 63,8 g Maleinsäureanhydrid, 174 g demineralisiertes Wasser, 93,6 g 50%ige Natronlauge, 3,5 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

Lösung I: 81,4 g Acrylsäure, 42,1 g Vinylacetat, 100 g demineralisiertes Wasser

Lösung II: 18,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 144 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II beträgt die Reaktorinnentemperatur 90°C. Bei dieser Temperatur wird 1 Stunde nachgerührt und mit einem Wasserabscheider 14 g Wasser und 5 g Vinylacetat abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des Polymerisats erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben.

Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 31% und ein Molekulargewicht von $M_w = 30.200$.

Beispiel 6

In einem gerührten Edelstahldruckreaktor werden 144,8 g Maleinsäureanhydrid in 308,0 g demineralisiertem

Wasser und 212,6 g 50%iger Natronlauge bei 85°C gelöst und mit 6,3 mg Eisen(II)ammoniumsulfat versetzt. Der Reaktor wird mit Stickstoff gespült, verschlossen und auf 90°C erhitzt. Dann werden zwei Lösungen (I und II) über 4 bzw. 4,5 Stunden in den Reaktor dosiert und nach Ende der Dosierung noch 1 Stunde bei 90°C nachgerührt. Lösung I enthält 124 g Acrylsäure, 37 g demineralisiertes Wasser, 55,1 g 50%ige Natronlauge und 75 g Vinylacetat. Lösung II enthält 33,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 2 g Natriumperoxodisulfat und 205,8 g demineralisiertes Wasser. Am Ende der Dosierung von Lösung II beträgt der Reaktorinnendruck $3,8 \cdot 10^5$ Pa. Nach dem Abkühlen werden aus dem Reaktionsansatz 32,5 g Wasser über einen Wasserabscheider abdestilliert, Vinylacetat ist nicht mehr vorhanden. Zur Verseifung wird das Produkt mit Natronlauge auf pH-Wert 10,5 eingestellt und 1 Stunde am Rückfluß gekocht und anschließend mit Salzsäure neutralisiert.

Der Trockensubstanzgehalt des Polymerisates beträgt 35,9%.

Beispiel 7

Hier wird das Beispiel 6 mit folgenden Änderungen wiederholt:

In der Vorlage wird ohne Eisensalz gearbeitet und es erfolgt keine Stickstoffspülung des Reaktors. Die Lösung II wird wie folgt verändert: 25 g Natriumpersulfat in 205,8 g demineralisiertem Wasser. Am Ende der Dosierung von Lösung II hat sich ein Druck von $3,5 \cdot 10^5$ Pa im Reaktor aufgebaut. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog zu Beispiel 6. In der Destillationsstufe fallen 5 g Vinylacetat an.

Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz vom 37,6%.

Beispiel 8

Hier wird entsprechend Beispiel 6 in einem Druckreaktor bei 90°C polymerisiert, eine Stickstoffspülung unterbleibt und die eingesetzten Mengen sind wie folgt

Vorlage: 176,4 g Maleinsäureanhydrid, 372,1 g demineralisiertes Wasser, 259,2 g 50%ige Natronlauge
Lösung I: 100,8 g Acrylsäure, 48,6 g Vinylacetat, 45 g 50%ige Natronlauge, 30 g demineralisiertes Wasser
Lösung II: 33,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 171,0 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II hat sich ein Druck von $3,2 \cdot 10^5$ Pa aufgebaut. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog zu Beispiel 6.

Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 34,5% und ein Molekulargewicht von $M_w = 11.100$.

Beispiel 9

Hier wird entsprechend Beispiel 6 in einem Druckreaktor bei 90°C polymerisiert, eine Stickstoffspülung unterbleibt und die eingesetzten Mengen sind wie folgt

Vorlage: 113,4 g Maleinsäureanhydrid, 248,8 g demineralisiertes Wasser, 166,7 g 50%ige Natronlauge, 6,3 mg Eisen(II)ammoniumsulfat
Lösung I: 34,9 g Vinylacetat, 45,0 g demineralisiertes Wasser, 145,8 g Acrylsäure
Lösung II: 33,6 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 232 g demineralisiertes Wasser.

Auf eine Stickstoffbegasung wird verzichtet.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II, hat sich ein Druck von $2,6 \cdot 10^5$ Pa eingestellt. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog zu Beispiel 6.

Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 36,6% und ein Molekulargewicht von $M_w = 21.480$.

Beispiel 10

In einem 2-l-Polymerisationsgefäß aus Glas werden 313,2 g demineralisiertes Wasser, 114,8 g Maleinsäureanhydrid und 168,5 g 50%ige Natronlauge bei 65°C unter Rührung miteinander gelöst und dann mit 35,4 g Vinylacetat versetzt.

Anschließend werden 3 Lösungen innerhalb von 2,5 Stunden bei 65°C in den Reaktor dosiert:

Lösung I: 146,5 g Acrylsäure, 180 g demineralisiertes Wasser
Lösung II: 22,3 g Natriumperoxodisulfat, 141,4 g demineralisiertes Wasser
Lösung III: 4,3 g Natriumdisulfit, 100,6 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Zudosieren wird die Temperatur noch 1 Stunde gehalten und eine weitere Stunde bei 90°C. Im Anschluß daran erfolgt die Verseifung und Neutralisation des Produktes analog zu dem Beispiel 1.

Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 31,4% und eine Viskosität von 670 mPa·s, das Molekulargewicht beträgt $M_w = 132.000$.

Beispiel 11

Bis auf die eingesetzte Menge von 17,7 g Vinylacetat entspricht die Ausführung dieses Versuches der des Beispiels 10. Während der Polymerisation und Verseifung wurde kein Kohlendioxid freigesetzt.

Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 30,7% und eine Viskosität von 295 mPa · s.

Beispiel 12

5 In einem Polymerisationsansatz entsprechend der Versuchsdurchführung des Beispiels 1 werden die folgenden Substanzen vorgelegt bzw. dosiert:

Vorlage: 63,8 g Maleinsäureanhydrid, 260 g demineralisiertes Wasser, 52 g 50%ige Natronlauge, 3,5 mg Eisen(II)ammoniumsulfat

10 Lösung I: 81,4 g Acrylsäure, 22 g demineralisiertes Wasser, 45,1 g 50%ige Natronlauge, 42,1 g Vinylacetat

Lösung II: 18,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 128,4 g demineralisiertes Wasser.

Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II wird bei 85°C 1 Stunde nachgerührt und mit einem Wasserabscheider werden 10,1 g Wasser und 2,7 g Vinylacetat abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung der Polymerisate erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben.

15 Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 30,3% und eine Viskosität von 45 mPa · s, das Molekulargewicht beträgt $M_w = 11.160$.

Beispiel 13

20 Hier wird das Beispiel 6 mit folgenden Änderungen wiederholt:

Lösung I besteht aus 124 g Acrylsäure, 30 g demineralisiertem Wasser, 55,1 g 50%iger Natronlauge und 117,37 g Vinylacetat. Eine Stickstoffspülung erfolgt nicht.

25 Am Ende der Dosierung von Lösung II ist der Reaktorinnendruck auf $4,7 \cdot 10^5$ Pa angestiegen. Die Trockensubstanz beträgt 36,7%, das Molekulargewicht beträgt $M_w = 17.275$.

Beispiel 14

30 Hier wird entsprechend Beispiel 6 in einem Druckreaktor bei 90°C polymerisiert, eine Stickstoffspülung unterbleibt, die eingesetzten Mengen sind wie folgt:

Vorlage: 220 g demineralisiertes Wasser, 127,9 g 50%ige Natronlauge, 87,1 g Maleinsäureanhydrid

Lösung I: 166,4 g Acrylsäure, 80 g demineralisiertes Wasser, 73,9 g 50%ige Natronlauge, 30,6 g Vinylacetat

Lösung II: 210 g demineralisiertes Wasser, 33,7 g 35%iges Wasserstoffperoxid, 2 g Natriumperoxodisulfat.

35 Nach dem Ende der Dosierung von Lösung II hat sich ein Druck von $1,7 \cdot 10^5$ Pa aufgebaut. Die weitere Aufarbeitung des Produktes verläuft analog dem Beispiel 6. Das Polymerisat hat eine Trockensubstanz von 34,7% und eine Viskosität von 320 mPa · s.

Vergleichsbeispiel 1

40 In diesem Vergleichsbeispiel wird die Herstellung eines verseiften Terpolymers aus Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure und Vinylacetat nach dem Verfahren der EP 0 497 611 A1 beschrieben. Die Monomerzusammensetzung entspricht der des erfindungsgemäßen Beispiels 1.

45 In einem gerührten Polymerisationsreaktor werden 225 g Methylethylketon mit Stickstoff ausgeblasen, auf 80°C erwärmt und mit 0,45 g tert-Butylperoxypivalat (75%ig) versetzt. Dann werden über 2 Stunden 3 Lösungen dosiert.

Lösung I: 42,1 g Vinylacetat, 63,8 g Maleinsäureanhydrid, 81,4 g Acrylsäure

50 Lösung II: 7 g tert-Butylperoxypivalat, 9 g Methylethylketon

Lösung III: 4,1 g Mercaptoessigsäure, 9 g Methylethylketon

Nach Dosierende wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt und dann Methylethylketon abdestilliert.

55 In einer zweiten Verfahrensstufe werden 10 g des entstandenen Polymers in 40 g Wasser und 10,3 g 50%iger Natronlauge über Nacht am Rückfluß gekocht und danach mit Eisessig auf pH-Wert 7 eingestellt. Anschließend wird die Lösung in 400 ml Ethanol langsam eingetropft, wobei das Polymer ausfällt. Man wäscht mit Ethanol nach und trocknet das Polymer.

Vergleichsbeispiel 2

60 Vergleichsbeispiel 2 beschreibt die Herstellung eines Maleinsäure/Vinylalkohol-Copolymers, dessen Verwendung in Waschmittelformulierungen in GB 1,284,815 empfohlen wird. Es zeigt, daß die für Waschmittel wichtige Kenngröße, das Calciumcarbonat-Dispergiervermögen solcher Polymerisate ebenfalls wesentlich schlechter ist, als bei den erfindungsgemäßen Terpolymeren.

65 In einem Polymerisationsreaktor werden 330 g demineralisiertes Wasser, 98 g Maleinsäureanhydrid und 80g 50%ige Natronlauge miteinander bei 80°C gelöst und mit Stickstoff ausgeblasen. Man kühlt auf 65°C ab, gibt 68,9 g Vinylacetat dazu und dosiert innerhalb von 2,5 Stunden zwei Lösungen in den Reaktor. Lösung I besteht aus 36,8 g Natriumpersulfat, gelöst in 70 g demin. Wasser und Lösung II aus 7,0 g Natriumdisulfit und 30 g demin.

Wasser. Nach dem Ende der Dosierung wird die Temperatur innerhalb von 2,5 Stunden auf 88°C erhöht, dann erfolgt die Verseifung der Acetatgruppen mit Natronlauge bei pH-Wert 11 unter Rückflußbedingungen innerhalb einer Stunde mit anschließender Neutralisation mit Salzsäure.

Das Endprodukt hat einen Trockensubstanzgehalt von 36,1%, einen pH-Wert von 7,9 und eine Viskosität von 49 mPa·s.

Biologische Abbaubarkeit

Zur Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit wurde der modifizierte STURM-Test (OECD-Guideline No. 301 B) herangezogen, bei dem die während des Abbaus entstehende Menge an Kohlendioxid gemessen wird.

Aus der folgenden Tabelle geht die gute biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate im Testzeitraum von 28 Tagen deutlich hervor.

Prüfdauer	% biologischer Abbau	
	Beispiel 1	Beispiel 2
30 Min.	1	1
7 Tage	5	6
12 Tage	30	11
17 Tage	66	45
21 Tage	71	46
28 Tage	84	88

Anwendungstechnische Beispiele

Herstellung von Leder

Die Eignung der erfindungsgemäßen Polymerisate für die Lederherstellung wird im folgenden am Beispiel der Nachgerbung von Oberleder gezeigt. Als Beurteilungskriterien werden die Weichheit des Leders, die Narbenfestigkeit und die Fülle herangezogen. Im Vergleich zu einem handelsüblichen Nachgerbmittel auf Basis Polyacrylsäure wurde das Polymerisat nach Beispiel 1 mit folgendem Ergebnis getestet:

	Polymer gemäß Beispiel 1	Handelsübliches Polymerisat
Weichheit*	3 - 4	3 - 4
Narbenfestigkeit*	3	2 - 3
Fülle	2,1 mm	2,0 - 2,1 mm

* Die Bewertungsrangfolge ist 1 bis 6, wobei 1 die beste Bewertung darstellt.

Bestimmung der Calciumcarbonat-Dispergierfähigkeit

Ein wesentliches Eigenschaftsmerkmal von Cobuildern in Wasch- und Reinigungsmitteln ist die Fähigkeit zur Verhinderung schwerlöslicher Niederschläge von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen, die z. B. Inkrustationen auf Wäschestücken hervorrufen. Für die Bestimmung der Calciumcarbonat-Dispergierfähigkeit (CCDK) [nach Richter Winkler in Tenside Surfactants Detergents 24 (1987), S. 213 bis 216] wurde wie folgt vorgegangen:

1 g Produkt wird in 100 ml Wasser dest. gelöst und mit 10 ml 10%iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Mit Natronlauge wird ein pH-Wert von 11 eingestellt und mit 0,25 ml Calciumacetat-Lösung bis zum Auftreten einer ersten dauerhaften Trübung titriert. Die Angabe der CCDK erfolgt in mg CaCO₃/g Trockensubstanz

Beispiel Nr.	CCDK [mg CaCO ₃ /g T. S.]
1	273
2	239
5 3	248
4	216
5	220
6	228
10 7	244
8	201
9	238
10	277
11	275
15 12	196
13	212
14	236
Vergleichsbeispiel 1	135
Vergleichsbeispiel 2	129
20 Handelsprodukt auf Basis Maleinsäure/Acrylsäure)	258

25 Anhand der Vergleichsbeispiele wird gezeigt, daß Polymerisate sowohl hergestellt nach der EP 0 497 611 A1 als auch bekannte Copolymerisate ein schlechteres CaCO₃-Dispergiervermögen haben als erfindungsgemäße Produkte.

Bestimmung der Beständigkeit gegenüber hartem Wasser

30 Zu einem Prüfwasser von 33,6° dH (reine Calciumhärte) wird eine bestimmte Menge 10%iger Polymer-Lösung gegeben, 5 Minuten auf einer Heizplatte gekocht und anschließend optisch bezüglich Klarheit, Opaleszenz und Trübung beurteilt. Durch Variation der Menge an Copolymer wird die Konzentration an Gramm Produkt (Trockensubstanz) pro Liter Hartwasser ermittelt, bei der nach vorhergehender Trübung/Opaleszenz erstmals eine klare Lösung auftritt.

35 Die Ergebnisse machen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eine wirksame Inhibierung von Kesselstein oder ähnlichen Ablagerungen erreicht bzw. Ausfällungen von Bestandteilen des Hartwassers verhindert werden kann.

Produkt	Hartwasserbeständigkeit
40 Beispiel	klar bei (g T.S./l)
1	1,5
2	1,5–2,0
3	2,0–2,5
45 5	2,0
Handelsprodukt auf Basis Polyacrylsäure	1,5–2,0
Handelsprodukt auf Basis Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymer	2,0
50	

Waschversuche

Die Waschwirkung der erfindungsgemäßen Polymerisate wurde unter Verwendung eines Baumwollgewebes überprüft. Die Polymerisate wurden als Komponente in einer phosphatfreien Waschrezeptur im Waschversuch 55 mit diesen Testgeweben eingesetzt. Zur Auswertung wurde der Aschegehalt der Testgewebe nach 10 Waschzyklen bestimmt und in Relation zum Aschegehalt von Testgeweben aus Waschversuchen ohne Polymerisatzusatz gesetzt. Der Quotient aus der aus Polymerzusatz reduzierten Asche zu dem Aschegehalt ohne Polymerisatzzusatz ist ein Maß für die inkrustationsinhibierende Wirkung des Polymers. Zu Vergleichszwecken wurde ein handelsübliches Copolymerisat aus 70% Acrylsäure und 30% Maleinsäure herangezogen. Die Waschrezeptur 60 war wie folgt aufgebaut:

7,0% LAS (Lineare Alkylbenzolsulfonate)
2,0% ethoxylierter C13/15-Alkohol (7 Mol EO)
2,0% Seife
65 3,0% Natriumsilikan
27,0% Zeolith A
1,0% Carboxymethylcellulose
10,0% Natriumcarbonat

18,0% Natriumsulfat
 20,0% Natriumperborat
 4,0% Polymerisat (Beispiel 1 bzw. Handelsprodukt) Trockensubstanz
 3,0% Wasser

Polymerisat Inkrustationsinhibierung*)

Beispiel 1 0,51

Handelsprodukt 0,49

*) Der Bewertungsbereich liegt bei: 0 bis 1,
 1,0 bedeutet eine völlige Verhinderung der Inkrustation
 (Ascheablagerung) auf dem Gewebe,
 0 bedeutet keine Achereduktion durch den Polymerisatzusatz

Das Ergebnis der Waschversuche zeigt, daß die erfindungsgemäßen Polymerisate in den phosphatfreien Waschmitteln eine gute inkrustationsinhibierende Wirkung zeigen und somit mit der Wirkung des handelsüblichen Polymeren vergleichbar bzw. besser sind.

Beispiel 15

In einem gerührten 2-l-Polymerisationsreaktor aus Glas werden 114,8 g Maleinsäureanhydrid und 14,8 g Natriummethallylsulfonat in 283,2 g demin. Wasser und 168,5 g 50%ige Natronlauge gelöst und mit 12,6 mg Ammoniumeisen(II)sulfat versetzt. Zu dieser Mischung werden anschließend über einen Zeitraum von 4 Stunden bei einer Temperatur von 90°C zwei Lösungen zudosiert. Lösung I enthält 146,5 g Acrylsäure, 45,0 g demin. Wasser, 65,1 g 50%ige Natronlauge und 35,4 g Vinylacetat. Lösung II besteht aus 50,6 g 35,6%igem Wasserstoffperoxid, 4,0 g Natriumperoxodisulfat und 35,0 g demin. Wasser. Nach dem Ende der Dosierung wird das Polymerisat weitere 90 Minuten bei 90°C gerührt und nachfolgend über einen Wasserabscheider 31,6 g wäßrige Phase abdestilliert.

Das Polymerisat hat nach Verseifung und Neutralisation die folgenden Eigenschaften: Gewichtsmittel des Molekulargewichtes $M_w = 14\ 000$, Calciumcarbonatdispergierfähigkeit CCDK = 304 mg $\text{CaCO}_3/\text{g TS}$, Hartwasserbeständigkeit 2,0 g TS/L

Beispiel 16

Beispiel 15 wird mit der Änderung wiederholt, daß man die Menge an Methallylsulfonat durch einen mit 30 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Allylalkohol ersetzt. Das Polymerisat hat eine Calciumcarbonatdispergierfähigkeit CCDK = 352 mg $\text{CaCO}_3/\text{g TS}$ und eine Hartwasserbeständigkeit von 2,0 g TS/L

Beispiel 17

114,8 g Maleinsäureanhydrid werden in 283,2 g dest. Wasser und 168,5 g 50%iger Natronlauge bei 85°C in einem Polymerisationsreaktor aus Glas gelöst und mit 6,3 mg Eisen-II-ammoniumsulfat versetzt. In einem Zeitraum von 4 Stunden werden eine Lösung aus 146,5 g Acrylsäure, 45 g dest. Wasser, 65,1 g 50%iger Natronlauge und 36,2 g Ethylenglykolmonovinylether sowie eine Lösung aus 33,7 g 35%igem Wasserstoffperoxid und 2 g Natriumpersulfat in 50 g dest. Wasser zugetropft. Die Produkttemperatur steigt dabei von 88 auf 92°C an und wird nach dem Ende der Dosierung für 0,5 Stunden beigelassen. Danach wird mit Schwefelsäure ein pH-Wert von 4 eingestellt und eine Stunde am Rückfluß gekocht und anschließend mit Natronlauge neutralisiert.

Das Polymerisat hat einen Trockensubstanzgehalt von 40,8% und eine Calciumcarbonatdispergierfähigkeit von 283 mg $\text{CaCO}_3/\text{g TS}$.

Beispiel 18

Hier wird ein Polymerisat gemäß der Zusammensetzung des Beispiels 17 mit der Änderung hergestellt, daß der Ethylenglykolmonovinylether nicht dosiert, sondern in die Vorlage gegeben wird.

Das Polymerisat hatte einen Trockensubstanzgehalt von 30,2% und ein Calciumcarbonatdispergiervermögen von 330 gm $\text{CaCO}_3/\text{g TS}$.

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare, für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Polymere, die eine biologische Abbaurate von $\geq 60\%$ (BOD) nach 28 Tagen aufweisen, erhältlich durch radikalische Polymerisation von Monomermischungen aus

- 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen,
- 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_{10} -Monocarbonsäuren bzw. deren Salzen,
- 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Mono-

mereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und

d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren,

wobei die Summe der Monomeren von a) bis d) 100 Gew.-% beträgt in wäßriger Lösung und nachfolgender Hydrolyse oder Verseifung der Monomerbestandteile nach c).

2. Biologisch abbaubare Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

a) vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₄₋₈-Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen,

b) vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃₋₁₀-Monocarbonsäuren bzw. deren Salzen,

c) vorzugsweise 4 bis 40 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können, und

d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren aufgebaut sind,

wobei die Summe der Monomeren von a) bis d) 100 Gew.-% beträgt.

3. Biologisch abbaubare Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomerenkomponente a) Maleinsäure, Itaconsäure und Fumarsäure bzw. deren Salze, als Monomerenkomponente b) Acryl- oder Methacrylsäure bzw. deren Salze und als Monomerenkomponente c) Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Methylvinylether enthalten.

4. Biologisch abbaubare Polymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine biologische Abbaurate von $\geq 80\%$ (BOD) nach 28 Tagen aufweisen.

5. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren nach Anspruch 1 aus

a) 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₄₋₈-Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen,

b) 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C₃₋₁₀-Monocarbonsäuren und/oder deren Salzen,

c) 1 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die nach Hydrolyse oder Verseifung zu Monomereinheiten mit einer oder mehreren an der C-C-Kette kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können, und

d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren,

dadurch gekennzeichnet, daß die Monomermischung in wäßrigem Medium radikalisch polymerisiert und nachfolgend zu Produkten hydrolisiert bzw. verseift wird, welche eine biologische Abbaurate von $\geq 60\%$ (BOD) nach 28 Tagen aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polymeren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in wäßriger Lösung bei 40 bis 180°C durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polymeren nach den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäuren und mindestens eine Teilmenge des hydrolysierbaren bzw. verseifbaren Monomeren gemeinsam im Reaktionsgefäß vorgelegt und die verbleibenden Monomeren während der Polymerisation zugefügt werden und die Polymerisation ggf. im geschlossenen Polymerisationsreaktor durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Polymeren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als monoethylenisch ungesättigte Monomere a) verwendeten Dicarbonsäuren in Form ihrer vor der Polymerisation hydrolisierten und mindestens teilweise neutralisierten Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden.

9. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Zusatz bzw. Cobuilder in Wasch- und Reinigungsmitteln.

10. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 8 bei der Vorbehandlung von Baumwolle, insbesondere beim Abkochen, Beuchen und Bleichen, als Bleichstabilisatoren, als Zusatz bzw. Waschhilfsmittel bei Färbereiprozessen, als Hilfsmittel beim Textildruck oder als Zusatz in Textilfaserschichten.

11. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Hilfsmittel bei der Lederherstellung, insbesondere beim Weichen, Äschern, in Waschprozessen nach dem Äschern, bei der Entkalkung und bei der CO₂-Entkalkung, beim Vorgerben, Gerben und bei der Nachgerbung.

12. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 8 zur Inhibierung der Wasserhärte, als Belagsverhinderer oder als Dispergiermittel.